

GAS SENSOR AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

Publication number: JP2003329642 (A)

Publication date: 2003-11-19

Inventor(s): UMEDA TAKAHIRO; MAKI MASAO; UNO KATSUHIKO; NIWA TAKASHI; TSURUTA KUNIHIRO

Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- International: G01N27/409; G01N27/416; G01N27/409; G01N27/416; (IPC1-7): G01N27/416; G01N27/409

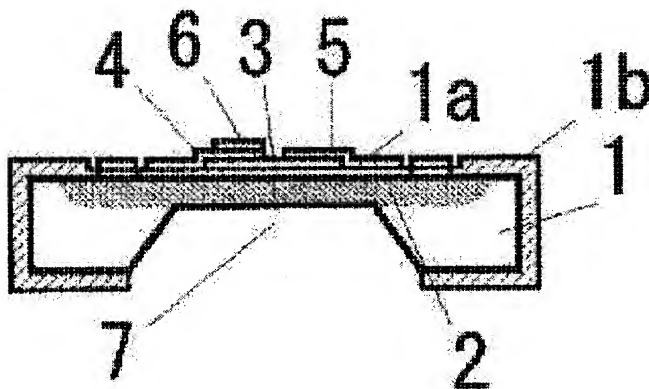
- European:

Application number: JP20020134192 20020509

Priority number(s): JP20020134192 20020509

Abstract of JP 2003329642 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-power-consumption gas sensor in which a gas detection part can be effectively heated by curbing heat radiation from a substrate, and which is low in power consumption so as to be able to use batteries as a power source. ; **SOLUTION:** The gas sensor is provided with a silicon substrate 1 which is a n-type single crystal having a (1 0 0) plane, a heater 2 formed on the silicon substrate 1, a diaphragm 7 formed by removing the silicon substrate under the heater 2 using anisotropic etching, an insulating film 1a formed on the heater 2, a solid electrolyte 3 formed on the insulating film 1a, and a pair of electrodes 4 and 5 formed on the solid electrolyte 3. Since heat radiation from the substrate is curbed, a gas detection part is effectively heated, and the sensor requires less electricity. Therefore, the sensor can utilize batteries as a power source. ; COPYRIGHT: (C)2004,JPO



- 1 シリコン基板
- 1a 絶縁膜
- 2 ヒーター
- 3 固体電解質
- 4、5 電極
- 7 ダイアフラム

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-329642

(P2003-329642A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

G 0 1 N 27/416
27/409

G 0 1 N 27/46
27/58

3 7 1 G 2 G 0 0 4
B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-134192 (P2002-134192)

(22) 出願日 平成14年 5 月 9 日 (2002. 5. 9)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 梅田 孝裕

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 牧 正雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

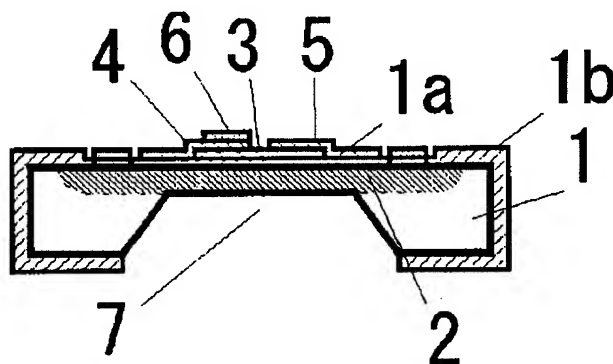
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基板からの放熱を抑制し、ガス検知部を効率よく加熱することができ、低消費電力で電池などの電源を用いることのできるガスセンサを提供することを目的とする。

【解決手段】 n型の (1 0 0) 面の単結晶のシリコン基板 1 と、前記シリコン基板 1 上に形成したヒーター 2 と、前記ヒーター 2 の下の前記シリコン基板 1 を異方性エッチングにより除去して形成したダイヤフラム 7 と、前記ヒーター 2 の上に形成した絶縁膜 1 a と、前記絶縁膜 1 a の上に形成した固体電解質 3 と、前記固体電解質 3 の上に形成した一対の電極 4 および 5 を備えたものであり、基板 1 からの放熱を抑制し、ガス検知部を効率よく加熱するので、低消費電力となり、電池などの電源を用いることができる。



- 1 シリコン基板
- 1 a 絶縁膜
- 2 ヒーター
- 3 固体電解質
- 4、5 電極
- 7 ダイヤフラム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 n 型の (1 0 0) 面の単結晶のシリコン基板と、前記シリコン基板上に形成したヒーターと、前記ヒーターの下の前記シリコン基板を前記シリコン基板の裏面から異方性エッチングにより除去して形成したダイヤフラムと、前記ヒーターの上に形成した酸化珪素から成る絶縁膜と、前記絶縁膜の上に形成した固体電解質と、前記固体電解質の上に形成した一対の電極を備えてなるガスセンサ。

【請求項 2】 ヒーターは、シリコン基板に III 族の元素を添加して得た p 型シリコンである請求項 1 に記載のガスセンサ。

【請求項 3】 n 型の (1 0 0) 面の単結晶のシリコン基板を熱酸化させ、酸化珪素から成る酸化膜を形成し、イオン注入する部分の前記酸化膜をフォトリソグラフィにより除去し、III 族の元素をイオン注入してヒーターを形成した後、酸素中で熱酸化させ、酸化珪素からなる絶縁膜を形成し、前記絶縁膜にヒーター電極用のコンタクトホールをフォトリソグラフィにより形成し、前記コンタクトホールの上にヒーター電極を形成し、前記シリコン基板の裏面の異方性エッチングする部分の前記酸化膜をフォトリソグラフィにより除去し、前記シリコン基板を裏面から異方性エッチングしてダイヤフラムを形成し、前記絶縁膜の上に固体電解質を形成し、前記固体電解質の上に一対の電極を形成するガスセンサの製造方法。

【請求項 4】 シリコン基板の裏面の異方性エッチングしない部分だけでなく、前記シリコン基板のおもて面にもレジスト膜を形成し、前記おもて面を保護する請求項 3 に記載のガスセンサの製造方法。

【請求項 5】 固体電解質を、メタルマスクを用いてスパッタリングにより形成する請求項 3 に記載のガスセンサの製造方法。

【請求項 6】 固体電解質を、10～50%の酸素中でスパッタリングする請求項 3 に記載のガスセンサの製造方法。

【請求項 7】 固体電解質を、500～900℃の基板温度でスパッタリングする請求項 3 に記載のガスセンサの製造方法。

【請求項 8】 固体電解質の上に白金を用いて一対の電極を形成した後、前記一対の電極のうち一方の電極の上に多孔性の酸化触媒を形成する請求項 3 に記載のガスセンサの製造方法。

【請求項 9】 シリコン基板に異方性エッチングによりブレイク溝を形成する請求項 3 に記載のガスセンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気中あるいは燃焼機器や内燃機関の排ガス中に含まれる可燃性ガス、特

に人体に有害な物質である一酸化炭素を検出するガスセンサに関するものである。

【0002】

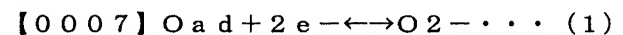
【従来の技術】従来、この種のガスセンサとしては、例えば、特開平 10-31003 号公報に記載されているようなものがあつた。図 10 は、前記公報に記載された従来のガスセンサを示すものである。

【0003】図 10 において、1 は電氣的に絶縁性を有するアルミナなどから成る絶縁基板、2 はその表面に形成した白金などから成るヒーター、3 は酸素イオン導電性を有する平板状のイットリア安定化ジルコニアなどから成る固体電解質、4 および 5 は白金などから成る一対の電極、6 は多孔質な酸化触媒である。

【0004】上記構成のガスセンサからのセンサ出力を取り出すために、一対の電極 4 および 5 間に電位差検出手段を接続し、被検出ガスの濃度に応じた一対の電極 4 および 5 間に生じる電位差を検出していた。

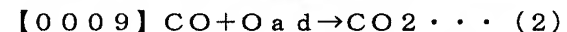
【0005】次に、従来の構成のガスセンサの原理を簡単に説明する。

【0006】まず、従来の構成のガスセンサを一酸化炭素などの可燃性ガスを含まない被検出ガス中に保持し、ヒーター 2 により固体電解質 3 を所定の動作温度まで加熱したとき、一対の電極 4 および 5 に到達する酸素の量はそれぞれ等しいので、一対の電極 4-5 間に電位差は発生しない。このとき一対の電極 4 および 5 上ではそれぞれ式 (1) で示した電極反応が生じ、平衡を保っている。



ここで O a d は一対の電極 4 および 5 の表面に吸着した酸素原子を示す。

【0008】次に、被検出ガス中に可燃性ガスである一酸化炭素を導入すると、多孔質な酸化触媒 6 の形成されていない電極 5 上では式 (1) で示した電極反応に加え、式 (2) で示した電極反応が生じる。



一方、多孔質な酸化触媒 6 の形成された電極 4 上では、酸化触媒 6 で一酸化炭素が二酸化炭素に酸化され、一酸化炭素が電極 4 の表面まで到達することができず、式 (1) で示した電極反応のみが生じる。

【0010】したがって一対の電極 4 および 5 の間で吸着する酸素量のバランスが崩れ、酸素濃度に濃淡差が生じ、酸素濃度の高い電極 4 から酸素濃度の低い電極 5 へ吸着酸素が酸素イオンとなり酸素イオン導電体である固体電解質 3 中を移動し、一対の電極 4-5 間に電位差が発生する。この電位差と一酸化炭素の濃度の関係はネルンストの式に従い、濃度が増加すれば電位差も増加するので、電位差検出手段でこの電位差を検出することにより、一酸化炭素などの可燃性ガスの濃度を求めている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従

来の構成では、絶縁基板1の熱伝導率がアルミナの場合、約20W/m・Kと大きいので、絶縁基板1からの放熱が大きくなり、効率よく固体電解質3を加熱することができず、消費電力が大きくなるという課題を有していた。

【0012】本発明は、前記従来の課題を解決するもので、基板からの放熱を抑制し、固体電解質を効率よく加熱することができ、低消費電力で電池などの電源を用いることができ、検出性能の安定したガスセンサを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記従来の課題を解決するために、本発明のガスセンサは、n型の(100)面の単結晶のシリコン基板と、前記シリコン基板上に形成したヒーターと、前記ヒーターの下の前記シリコン基板を前記シリコン基板の裏面から異方性エッチングにより除去して形成したダイヤフラムと、前記ヒーターの上に形成した酸化珪素から成る絶縁膜と、前記絶縁膜の上に形成した固体電解質と、前記固体電解質の上に形成した一对の電極を備えたものであり、基板からの放熱を抑制し、固体電解質を効率よく加熱するので、低消費電力となり、電池などの電源を用いることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の発明は、n型の(100)面の単結晶のシリコン基板と、シリコン基板上に形成したヒーターと、ヒーターの下シリコン基板をシリコン基板の裏面から異方性エッチングにより除去して形成したダイヤフラムと、ヒーターの上に形成した酸化珪素から成る絶縁膜と、絶縁膜の上に形成した固体電解質と、固体電解質の上に形成した一对の電極を備えたものであり、基板からの放熱を抑制し、固体電解質を効率よく加熱するので、低消費電力となり、電池などの電源を用いることができる。

【0015】請求項2に記載の発明は、特に請求項1に記載のヒーターが、シリコン基板にIII族の元素を添加して得たp型シリコンであり、従来のように白金のような高価な材質を用いることなく、基板と同一の素材で形成するので、経済的であるばかりでなく、熱膨張率が等しいため、剥離や浮きといった物理的破壊が発生せず、ヒーターとしての耐久性が向上する。

【0016】また、価電子制御のされていないシリコンは熱エネルギーによってわずかな電気伝導性を示すが、価電子制御を行ったシリコン半導体を用いるので、p型からn型へは電流を流すがその逆には電流を流さないという整流作用により、p型シリコンであるヒーターは基材のn型シリコン基板と十分に絶縁されており、基材とヒーターの間に絶縁物を形成する必要がない。

【0017】また、異方性エッチング液を用いた異方性エッチングにおいて、n型シリコンはよくエッチングされるが、p型シリコンはほとんどエッチングされないの

で、ヒーター部分のみを異方性エッチングすることが可能であり、熱伝導のよいn型シリコンを除去することにより、基板の熱容量を大きく減少させることができ、低消費電力となり、電池などの電源を用いることができる。

【0018】請求項3に記載の発明は、n型の(100)面の単結晶のシリコン基板を熱酸化させ、酸化珪素から成る酸化膜を形成し、イオン注入する部分の酸化膜をフォトリソグラフィにより除去し、III族の元素をイオン注入してヒーターを形成した後、酸素中で熱酸化させ、酸化珪素からなる絶縁膜を形成し、絶縁膜にヒーター電極用のコンタクトホールをフォトリソグラフィにより形成し、コンタクトホールの上にヒーター電極を形成し、シリコン基板の裏面の異方性エッチングする部分の酸化膜をフォトリソグラフィにより除去し、シリコン基板を裏面から異方性エッチングしてダイヤフラムを形成し、絶縁膜の上に固体電解質を形成し、固体電解質の上に一对の電極を形成するものであり、基板からの放熱を抑制し、固体電解質を効率よく加熱するので、低消費電力となり、電池などの電源を用いることができる。

【0019】請求項4に記載の発明は、特に請求項3に記載のシリコン基板の裏面の異方性エッチングしない部分だけでなく、シリコン基板のおもて面にもレジスト膜を形成し、おもて面を保護することにより、シリコン基板のおもて面からの異方性エッチングを防ぐことができ、生産性が良好となる。

【0020】請求項5に記載の発明は、特に請求項3に記載の固体電解質を、メタルマスクを用いてスパッタリングにより形成することにより、異方性エッチングにより形成したダイヤフラム上のp型シリコンから成るヒーターに、負荷や衝撃を与えることなく、固体電解質を形成できるので、歩留まりが向上し、生産性が良好となる。

【0021】請求項6に記載の発明は、特に請求項3に記載の固体電解質を、10～50%の酸素中でスパッタリングすることにより、固体電解質の原料を含むスパッタリングのターゲットが還元により黒化するといったことがなく、安定した組成の固体電解質の膜を形成することができ、センサ出力の安定したガスセンサを得ることができる。

【0022】請求項7に記載の発明は、特に請求項3に記載の固体電解質を、500～900℃の基板温度でスパッタリングすることにより、シリコン基板上に形成される固体電解質膜の結晶が成長し、良好な酸素イオン導電性を示す結晶構造となり、高出力なガスセンサを得ることができる。

【0023】請求項8に記載の発明は、特に請求項3に記載の固体電解質の上に白金を用いて一对の電極を形成した後、一对の電極のうち一方の電極の上に多孔性の酸化触媒を形成することにより、酸化触媒で一酸化炭素が

二酸化炭素に酸化され、一酸化炭素が酸化触媒の形成された白金からなる電極の表面まで到達することができないので、一対の電極間で酸素濃度に濃淡差が生じ、電位差が発生し、この電位差を検出することにより、一酸化炭素などの可燃性ガスの濃度を求めることができる。

【0024】請求項9に記載の発明は、特に請求項3に記載のシリコン基板に異方性エッチングによりブレイク溝を形成することにより、ダイシング装置などを用いずに、異方性エッチングにより形成した空洞の上のp型シリコンから成るブリッジ状のヒーターに、負荷や衝撃を与えることなく、シリコン基板を分割することができるので、歩留まりが向上し、生産性が良好となる。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0026】図1は、本発明の実施例におけるガスセンサの断面構成図を示すものである。

【0027】図1において、1はn型で(1 0 0)面の単結晶のシリコン基板である。このシリコン基板1を構成するシリコン原子は共有結合しており、電子はシリコン原子に強く束縛されているが、熱エネルギーによって、わずかな数の電子が原子の束縛を離れて動き回っており、室温において、わずかに電気伝導性を示す。n型シリコンは、シリコン中にV族の元素であるリンや砒素、アンチモンなどの原子をイオン注入などにより添加したものであり、V族の原子は結合の手を五本持つため、結合の手が一本余り、原子に束縛されない電子が生じ、n型シリコンは電子による電気伝導性を示す。

【0028】そして、シリコン基板1の表面には非晶質の酸化珪素から成る絶縁膜1aおよび酸化膜1bがそれぞれ形成されており、その表面の一部にp型シリコンから成るヒーター2が形成されている。p型シリコンは、シリコン中にIII族の元素であるボロン(ホウ素)やインジウムなどの原子をイオン注入などにより添加したものであり、III族の原子は結合の手を三本しか持たないため、結合の手が一本足りず、電子の抜けた孔(正孔、ホール)が生じ、この正孔に隣接する電子が入ることにより電子が移動できるので、電気導電性を示す。また、n型シリコンの上に形成したp型シリコンの間には、p型からn型へは電流を流すが、その逆には電流を流さないという整流作用があり、p型シリコンから成るヒーター2はn型シリコンから成るシリコン基板1と十分に絶縁されている。

【0029】さらに、ヒーター2の上にはシリコン基板を熱処理して得られる電気的絶縁性を有する酸化珪素から成る絶縁膜1aが形成されている。そして、絶縁膜1aの上にイットリア安定化ジルコニアから成る固体電解質3が形成されている。

【0030】そして、固体電解質3の上には、一対の電極として白金からなる電極4および5が形成されてい

る。そして、一方の電極4の上に多孔質な酸化触媒6が形成されている。この構成によれば、酸化触媒6で一酸化炭素が二酸化炭素に酸化され、一酸化炭素が酸化触媒6の形成された白金からなる電極4の表面まで到達することができないので、一対の電極4および5間で酸素濃度に濃淡差が生じ、電位差が発生し、この電位差を検出することにより、一酸化炭素などの可燃性ガスの濃度を求めることができる。

【0031】また、ヒーター2の下シリコン基板1は異方性エッチングによりダイヤフラム7が形成されており、熱伝導率のよいシリコンを除去しているので、熱容量と熱拡散を大きく減少させることができる。(1 0 0)面における異方性エッチングは、パターンに外接する<1 1 0>方向で(1 1 0)面に対して角度が55度に位置する(1 1 1)面に沿って、逆ピラミッド状の溝あるいは貫通孔を形成することができ、酸化珪素からなる絶縁膜1aはエッチングされないため、絶縁膜1aおよびヒーター2からなるダイヤフラム7が形成される。

【0032】次に、本発明の実施例におけるガスセンサの製造方法について説明する。

【0033】図2～7は、本発明の実施例におけるガスセンサの製造方法を示すものである。本発明では、シリコンのバルクマイクロマシニング技術を用いて、クリーンルームでダイヤフラム型のマイクロヒーター2の作製を行い、前記マイクロヒーター2の上に固体電解質式のガス検知部を形成した。本発明の構成によれば、基板1からの放熱を抑制し、固体電解質3を効率よく加熱するので、低消費電力となり、電池などの電源を用いることができる。まず、図2(1)において、1はn型で(1 0 0)面の板厚約500 μ mの単結晶のシリコン基板である。

【0034】次に、図2(2)に示したように、シリコン基板1を石英管中で水蒸気を用いて熱酸化させ、膜厚約8,000Åの酸化珪素から成る酸化膜1bを形成した。成膜速度の速い水蒸気中で酸化膜1bを形成するので、大気中あるいは酸素中よりも早く形成することができる。生産性が向上する。

【0035】そして、硫酸と過酸化水素水の混合溶液を用い、50～70℃で洗浄し、水洗後、乾燥し、表面に存在する汚れや不純物を完全に除去した。表面に存在する汚れや不純物を完全に除去するので、成膜状態が良好となり、歩留まりを向上させることができる。

【0036】次に、パターンを形成する前に、シリコン基板1の關係のない任意の端部にピンセットのような先端の鋭いもので酸化膜1bに小さいヒゲ状の傷をつけ、異方性エッチング液に浸漬して異方性エッチングを行った。傷の下に存在するn型シリコンは傷に外接する<1 1 0>方向で逆ピラミッド状に異方性エッチングされ、空洞が形成されるので、ヒーター2となる部分をシ

リコン基板 1 の $\langle 110 \rangle$ 方向に対して正確に配置することができ、歩留まりが向上し、生産性が良好となる。

【0037】なお、あらかじめ $\langle 110 \rangle$ 方向のオリエンテーション・フラットを有するシリコンウェハーを用いた場合はこの工程を省略することができる。

【0038】次に、図 2 (1) に示したように、シリコン基板 1 をスピナーにセットし、プライマーを数滴たらし、スピコートした。プライマーは、酸化膜 1 b の表面に付着した水分などを除去し、レジスト膜 8 と基板 1 の密着性を高めることができる。そして、ポジ型のレジスト液を数滴たらし、スピコートした後、90℃で 5 分間プリベークを行い、レジスト液中の溶剤を乾燥し、膜厚約 0.5 μm のレジスト膜 8 を形成した。

【0039】次に、図 2 (2) に示したように、シリコン基板 1 をマスクアライナ（露光装置）にセットし、フォトリソマスク 9 とシリコン基板 1 を密着させ、超高圧水銀灯の光を照射した。

【0040】その後、図 2 (3) に示したように、シリコン基板 1 を現像液に浸漬し、1～3 分現像し、純水で十分に洗浄を行い、レジスト膜 8 の密着性と耐薬品性を向上させるため、120℃で 10 分間ポストベークを行った。さらに、シリコン基板 1 のおもて面のイオン注入しない部分だけでなく、シリコン基板 1 の裏面の酸化膜 1 b にもレジスト液を塗布し、酸化膜 1 b がエッチングされないようにレジスト膜 8 を形成して、保護した。裏面の酸化膜 1 b を保護することにより、シリコン基板 1 の裏面からの異方性エッチングを防ぐことができ、生産性が良好となる。

【0041】次に、図 2 (4) に示したように、シリコン基板 1 をテフロン（登録商標）ピーカーの弗化水素酸と弗化アンモニウム水溶液の混合液（1：6）に浸漬して、ヒーターとなるイオン注入する部分の酸化珪素から成る酸化膜 1 b をエッチングした。

【0042】そして、図 2 (5) に示したように、アセトンでレジスト膜 8 を剥離した後、2-プロパノールで洗浄し、さらに純水で洗浄し、エアーガンで乾燥した。剥離剤は硫酸過水などでもよい。また、レジスト膜 8 が固化して除去しにくい場合などは、酸素プラズマによるアッシングにより除去することができる。

【0043】次に、図 3 (6) に示したように、イオン注入装置を用いて、酸化膜 1 b を除去した部分に III 族の元素であるボロン（ホウ素）を 50 keV の加速電圧で $5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 注入し、p 型シリコンから成るヒーター 2 を形成した。

【0044】さらに、図 3 (7) に示したように、ボロンをイオン注入した後、1,000℃～1,200℃の窒素中で 1～2 時間熱処理して、イオン注入により損なわれたシリコンの結晶性を回復させ、同時にボロン原子を n 型シリコン中に拡散させ、p 型シリコンの安定した

構造のヒーター 2 を形成した。熱処理することにより、p 型シリコンから成るヒーター 2 の膜厚は厚くなる。

【0045】さらに続けて、図 3 (8) に示したように、1,000℃～1,200℃の酸素中で 30 分～1 時間熱処理して、シリコン基板 1 表面に約 1,500 Å の絶縁膜 1 a を形成した。この絶縁膜 1 a は、ヒーター 2 とその上に形成する固体電解質を絶縁し、蒸着などにより新たに絶縁膜を成膜させる必要がないので、経済的である。

【0046】次に、図 3 (9) に示したように、熱酸化により形成された絶縁膜 1 a にヒーター電極用のコンタクトホールを形成するために、再度、シリコン基板 1 をスピナーにセットし、プライマーを数滴たらし、スピコートした。そして、ポジ型のレジスト液を数滴たらし、スピコートした後、90℃で 5 分間プリベークを行い、膜厚約 0.5 μm のレジスト膜 10 を形成した。

【0047】次に、図 3 (10) に示したように、シリコン基板 1 をマスクアライナにセットし、フォトリソマスク 11 上のパターンとシリコン基板 1 のパターンを顕微鏡を用いて合わせ、フォトリソマスク 11 と基板 1 を密着させ、超高圧水銀灯の光を照射した。

【0048】その後、図 4 (11) に示したように、シリコン基板 1 を現像液に浸漬し、1～3 分現像し、純水で十分に洗浄を行い、120℃で 10 分間ポストベークを行った。さらに、シリコン基板 1 の裏面の酸化膜 1 b にもレジスト液を塗布し、酸化膜 1 b がエッチングされないよう、レジスト膜 10 を形成し、保護した。酸化膜 1 b を保護することにより、シリコン基板 1 の裏面のエッチングを防ぐことができ、生産性が良好となる。

【0049】次に、図 4 (12) に示したように、シリコン基板 1 を弗化水素酸と弗化アンモニウム水溶液の混合液に浸漬して、コンタクトホール 1 c となる部分の酸化珪素から成る絶縁膜 1 a をエッチングした。

【0050】そして、図 4 (13) に示したように、硫酸過水やアセトンでレジスト膜 10 を剥離した後、2-プロパノールで洗浄し、さらに純水で洗浄し、エアーガンで乾燥した。

【0051】次に、図 4 (14) および (15) に示したように、ヒーター 2 用の電極として真空蒸着によりクロム 12 と金 13 の多層膜を連続して形成した。クロムは真空中で加熱すると溶融せずに昇華するので、タングステンのバスケットを用い、200～300 Å 形成した。一方、金にはタングステンのボートを用い、2,000～3,000 Å 形成した。後の工程で用いる異方性エッチング液は強アルカリであるので、ヒーター 2 用の電極に異方性エッチングに耐え得る金を用いた。また、金 13 はシリコン基板 1 との密着性が非常に弱いので、密着性のよいクロム 12 を下地として用いた。また、クロム 12 の成膜後、一旦大気にさらすと、クロム 12 が酸化したり、表面に水蒸気が吸着したりして、密着性が

悪くなり、金13とクロム12の間で剥離することがあるので、クロム12と金13は真空を破ることなく連続して成膜しなければならない。

【0052】そして、クロム12と金13の多層膜の緻密性や密着性を向上するために、窒素中で300℃、30分間熱処理を行った。

【0053】次に、図5(16)に示したように、クロム12と金13の多層膜をエッチングするため、シリコン基板1をスピナーにセットし、プライマーを数滴たらし、スピコートした。そして、ポジ型のレジスト液を数滴たらし、スピコートした後、90℃で5分間プリベークを行い、膜厚約0.5μmのレジスト膜14を形成した。

【0054】次に、図5(17)に示したように、シリコン基板1をマスクアライナにセットし、フォトマスク15上のパターンとシリコン基板1のパターンを顕微鏡を用いて合わせ、フォトマスク15とシリコン基板1を密着させ、超高圧水銀灯の光を照射した。

【0055】その後、図5(18)に示したように、シリコン基板1を現像液に浸漬し、1~3分現像し、純水で十分に洗浄を行い、レジスト膜14の密着性と耐薬品性を向上させるため、120℃で10分間ポストベークを行った。

【0056】次に、図5(19)に示したように、ヨウ素100gと、ヨウ化カリウム100gと、純水400ccの混合水溶液を用いて、オーバーエッチングにならないよう注意しながら金13をエッチングし、ヒーター2用の金電極13aを形成した。

【0057】さらに、図5(20)に示したように、硝酸二セリウムアンモニウム水溶液を用いて、同様にクロム12をエッチングし、ヒーター2用のクロム電極12aを形成した。

【0058】そして、図6(21)に示したように、硫酸過水やアセトンでレジスト膜14を剥離した後、2-プロパノールで洗浄し、さらに純水で洗浄し、エアガンで乾燥した。

【0059】次に、図6(22)に示したように、異方性エッチングする裏面の開口のパターンを形成するため、シリコン基板1の裏面を上にしてスピナーにセットし、プライマーを数滴たらし、スピコートした。そして、ポジ型のレジスト液を数滴たらし、スピコートした後、90℃で5分間プリベークを行い、膜厚約0.5μmのレジスト膜16を形成した。

【0060】次に、図6(23)に示したように、シリコン基板1をマスクアライナにセットし、フォトマスク17上のパターンとシリコン基板1のパターンを顕微鏡を用いて合わせ、フォトマスク17とシリコン基板1を密着させ、超高圧水銀灯の光を照射した。

【0061】その後、図6(24)に示したように、シリコン基板1を現像液に浸漬し、1~3分現像し、純水

で十分に洗浄を行い、レジスト膜16の密着性と耐薬品性を向上させるため、120℃で10分間ポストベークを行った。さらに、シリコン基板1の表面にもレジスト液を塗布し、酸化膜1bがエッチングされないようにレジスト膜16を形成して、保護した。表面を保護することにより、シリコン基板1のおもて面からの異方性エッチングを防ぐことができ、生産性が良好となる。

【0062】次に、図6(25)に示したように、シリコン基板1を弗化水素酸と弗化アンモニウム水溶液の混合液に浸漬して、開口部1dとなる部分の酸化膜1bをエッチングにより除去した。

【0063】次に、図7(26)に示したように、エチレンジアミン75ccと、ピロカテコール12gと、純水24ccの混合水溶液を用いて、ホットプレートで116℃に加熱しながらドラフト内で2時間異方性エッチングを行った。混合水溶液の沸点は約116℃であり、105~125℃で加熱する必要がある。この異方性エッチング液を用いることにより、特性のばらつき要因と考えられるアルカリ金属の水酸化物水溶液を用いないので、歩留まりが向上し、生産性が良好となる。また、ヒーター2であるp型シリコンは基板1のn型シリコンに比べてほとんど異方性エッチングされないため、ダイヤモンド型のマイクロヒーター2を形成することができ、熱伝導のよいn型シリコンを除去することにより、シリコン基板1の熱容量を大きく減少させることができ、低消費電力となり、電池などの電源を用いることができる。

【0064】また、開口部1dの酸化膜1bを除去した後、時間が経過してから異方性エッチングを行うと、シリコン基板1の表面に自然酸化膜ができて異方性エッチングができなくなるので、開口部1fの酸化膜1bを除去したら直ちに異方性エッチングを行わなければならない。異方性エッチングと同時に形成していたレジスト膜16は剥離される。異方性エッチングをしたら直ちに、純水で洗浄し、さらに2-プロパノールで洗浄し、乾燥した。エアガンなどで水分を飛ばすと、ダイヤモンド7などが壊れることがあるので、オープンで乾燥した。また、水の表面張力によるダイヤモンド7の破壊を避けるため、水洗後、2-プロパノールで置換し、乾燥した。

【0065】また、異方性エッチング液にエチレンジアミンとピロカテコールの混合水溶液でなく、水酸化テトラメチルアンモニウムの15%~25%水溶液を用い、70℃~90℃で異方性エッチングを行った場合、発ガン性物質を用いずに、異方性エッチングすることができ、安全性が向上する。

【0066】このようにして、シリコン基板1のヒーター2の下に異方性エッチングによりダイヤモンド7を形成し、熱伝導率のよいシリコンを除去し、ダイヤモンド型構造のヒーター2を形成することにより、熱容量と熱

拡散を大きく減少させることができる。そして、p型シリコンから成るヒーター2はn型シリコンから成るシリコン基板1とpn接合を形成しているため、ヒーター部のみに電流を流すことが可能であり、低消費電力で高速応答性に優れたマイクロヒーター2が得られる。

【0067】次に、図7(27)に示したように、絶縁膜1aの上に固体電解質3を形成するため、メタルマスクを用いて、スパッタリングによりイットリア安定化ジルコニアを約2 μ m形成した。メタルマスクを用いてスパッタリングにより形成することにより、異方性エッチングにより形成したダイヤフラム7の上のp型シリコンから成るヒーター2に、負荷や衝撃を与えることなく、固体電解質3を形成できるので、歩留まりが向上し、生産性が良好となる。

【0068】また、スパッタリングは10～50%の酸素中で行い、スパッタリング時のシリコン基板1の基板温度を500～900℃で行った。スパッタリング時に、酸素を入れることにより、スパッタリングのターゲットが黒化することなく、組成の安定した固体電解質3の薄膜を形成することができる。また、基板温度を上げることにより、固体電解質1の結晶性が向上し、酸素イオン導電率を増加させることができる。

【0069】次に、図7(28)および(29)に示したように、固体電解質3の上に白金からなる一対の電極4および5をメタルマスクを用いてスパッタリングにより形成し、さらに、一方の電極4の上に多孔質な酸化触媒6をメタルマスクを用いてスパッタリングにより形成した。メタルマスクを用いてスパッタリングにより形成することにより、異方性エッチングにより形成したダイヤフラム7の上のp型シリコンからなるヒーター2に、負荷や衝撃を与えることなく、電極4および5および酸化触媒6を形成できるので、歩留まりが向上し、生産性が良好となる。

【0070】また、図8に示したように、シリコン基板を異方性エッチングすると同時に、異方性エッチングによりブレイク溝18を形成した場合、ダイシング装置などを用いずに、異方性エッチングにより形成したダイヤフラム7の上のp型シリコンから成るヒーター2に、負荷や衝撃を与えることなく、シリコン基板1を分割することができるので、歩留まりが向上し、生産性が良好となる。

【0071】上記のようにして得られたガスセンサの特性を調べるため、シリコン基板1を分割して、各電極4、5および13aにリード線をボンディングし、ヒーター用電極13a間に電池などの直流電源を接続し、ヒーター2に直流電圧をパルス的に印加して、固体電解質3の動作温度が約450℃になるように保持した。さらに、各種濃度の一酸化炭素(CO)を毎分5リットルで

供給したときのガスセンサのセンサ出力を一対の電極4-5間に接続した電位差検出手段を用いて測定した。測定結果を図9に示す。図9より、センサ出力とCO濃度の関係はネルンストの式に従い、濃度の増加にともない出力も増加していることが判り、本発明の実施例のガスセンサを用いれば一酸化炭素の正確な濃度を求めることができる。

【0072】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、n型の(1 0 0)面の単結晶のシリコン基板と、シリコン基板上に形成したヒーターと、ヒーターの下のシリコン基板を異方性エッチングにより除去して形成したダイヤフラムと、ヒーターの上に形成した絶縁膜と、絶縁膜の上に形成した固体電解質と、固体電解質の上に形成した一対の電極を備えたものであり、基板からの放熱を抑制し、ガス検知部を効率よく加熱するので、低消費電力となり、電池などの電源を用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるガスセンサの断面構成図

【図2】同ガスセンサの製造方法を示す上部構成図とA-A断面図

【図3】同ガスセンサの製造方法を示す上部構成図とA-A断面図

【図4】同ガスセンサの製造方法を示す上部構成図とA-A断面図

【図5】同ガスセンサの製造方法を示す上部構成図とA-A断面図

【図6】同ガスセンサの製造方法を示す上部構成図とA-A断面図

【図7】同ガスセンサの製造方法を示す上部構成図とA-A断面図

【図8】同ガスセンサのブレイク溝を示す上面構成図

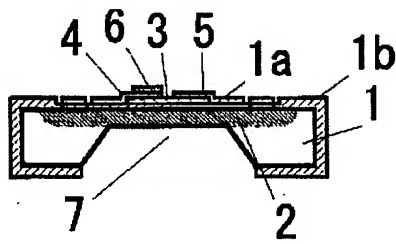
【図9】同ガスセンサの一酸化炭素濃度とセンサ出力の関係を表す特性図

【図10】従来のガスセンサの組立構成図

【符号の説明】

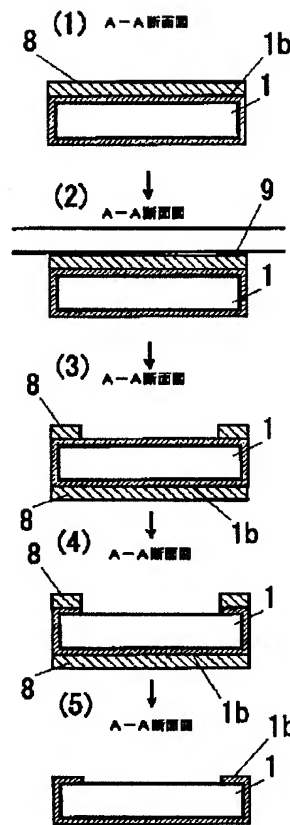
- 1 シリコン基板
- 1a 絶縁膜
- 1b 酸化膜
- 1c コンタクトホール
- 2 ヒーター
- 3 固体電解質
- 4、5 電極
- 6 酸化触媒
- 7 ダイヤフラム
- 8 レジスト膜

【図1】



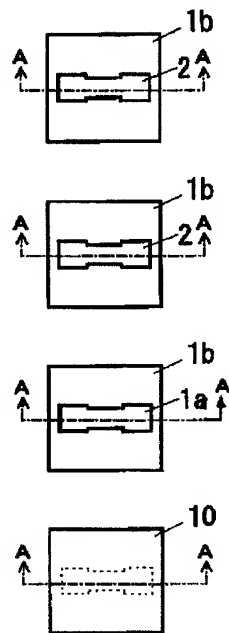
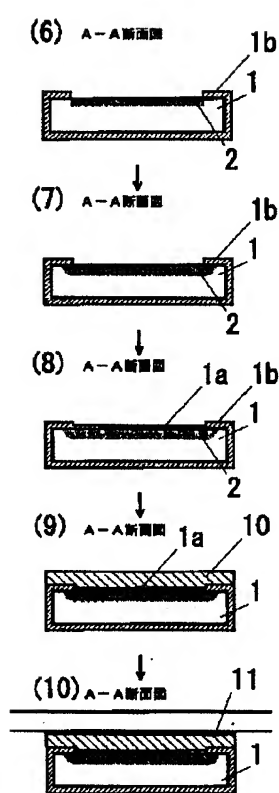
- 1 シリコン基板
1a 絶縁膜
2 ヒーター
3 固体電解質
4、5 電極
7 ダイヤフラム

【図2】

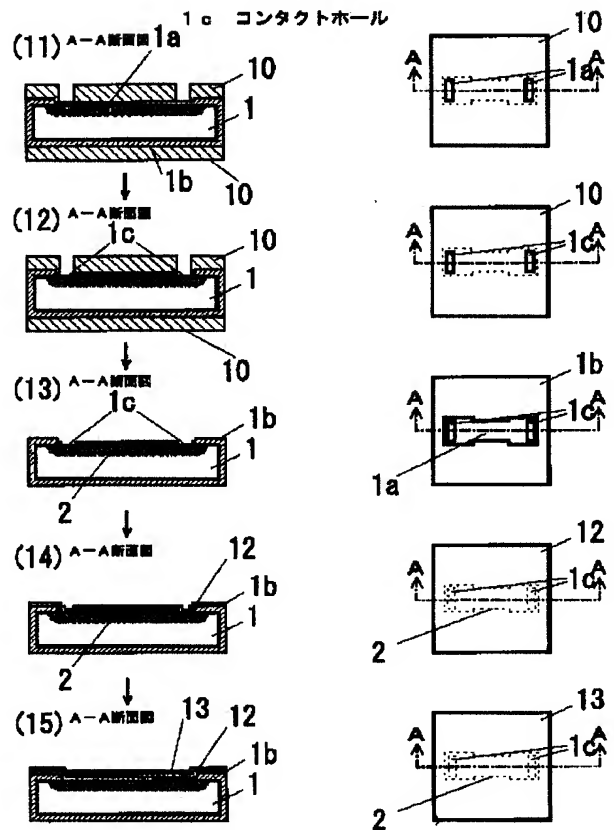


- 1b 酸化膜
8 レジスト膜

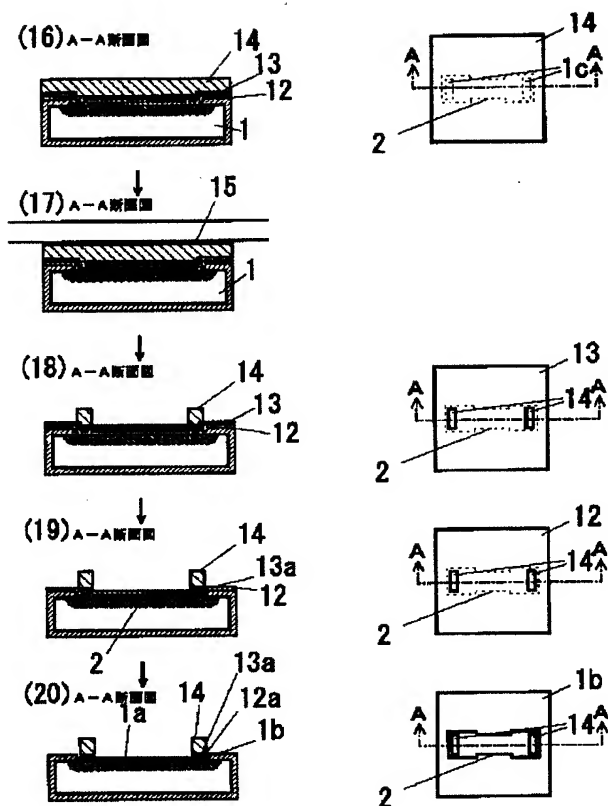
【図3】



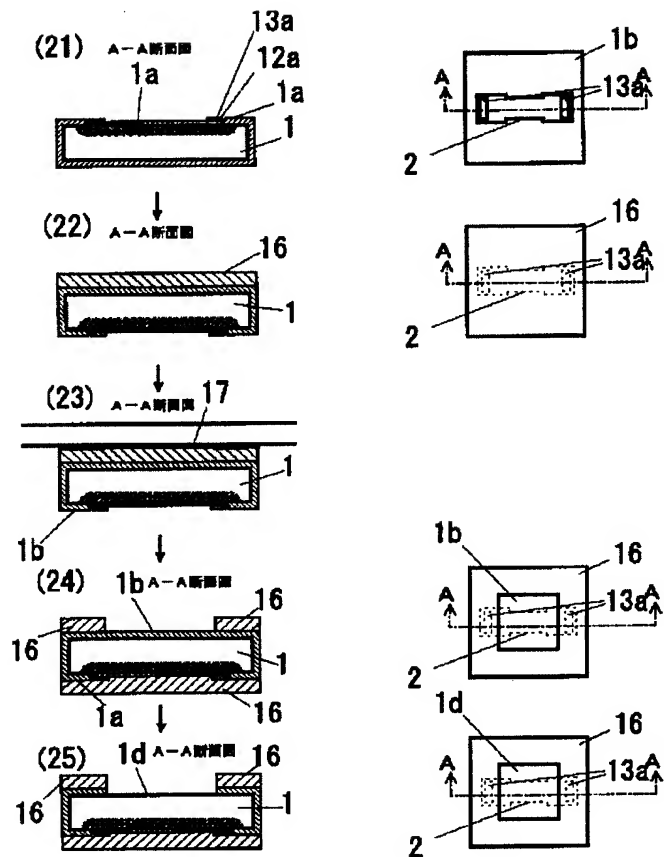
【図4】



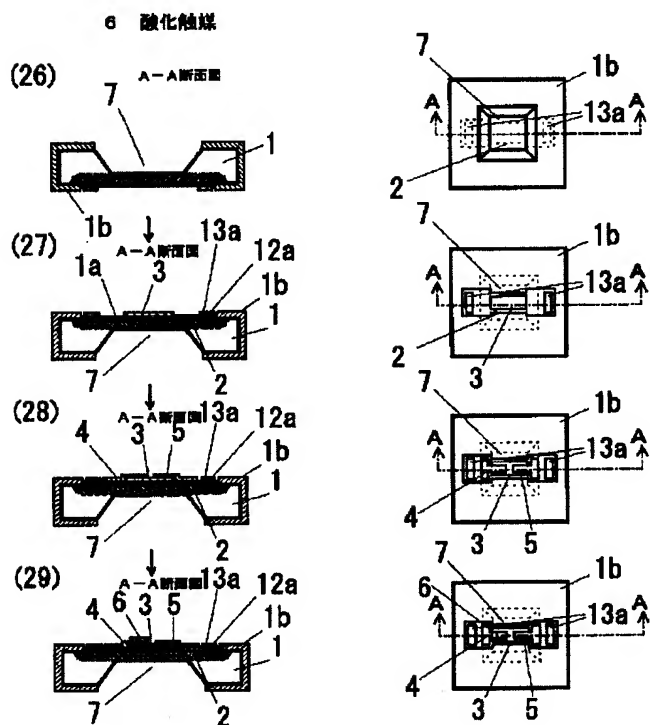
【図 5】



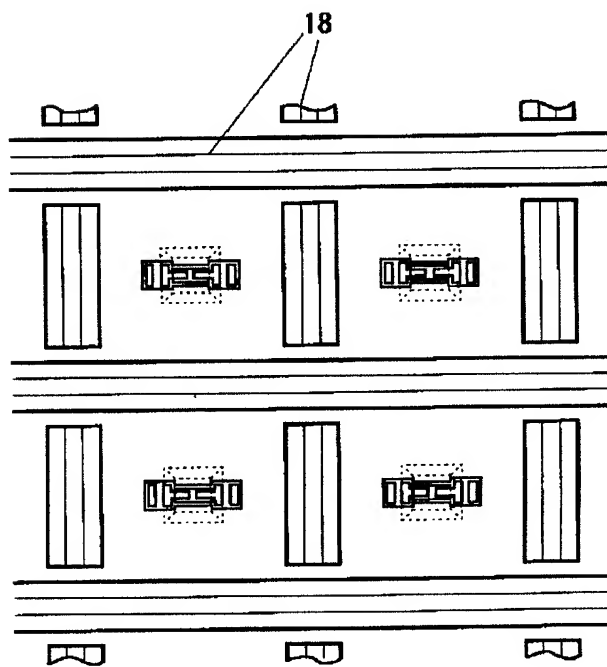
【図 6】



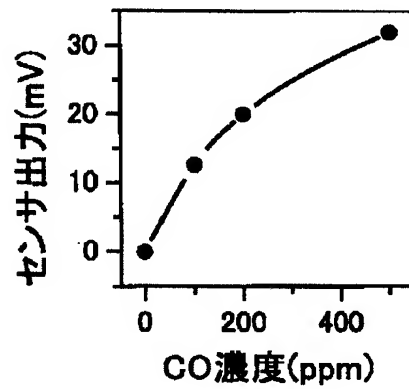
【図 7】



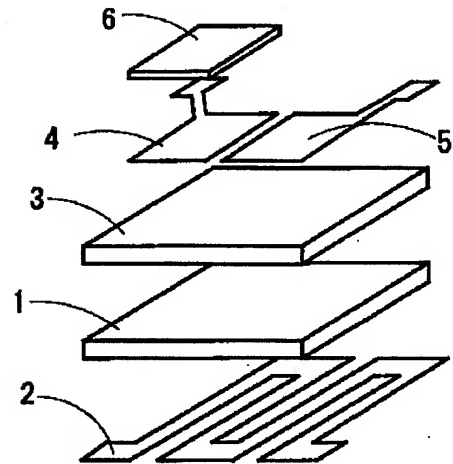
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72) 発明者 宇野 克彦
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72) 発明者 丹羽 孝
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(72) 発明者 鶴田 邦弘
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 Fターム(参考) 2G004 BB04 BD02 BE12 BE22 BF07
 BJ02 BJ10 BM07